⑲ 日本国特許庁（JP）　　⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報（A）　　昭59—132940

⑤1Int. Cl.³	識別記号	庁内整理番号
B 01 J 29/06		7059—4G
31/16		7059—4G
//C 07 C 1/04		7375—4H
11/02		7375—4H

⑬公開　昭和59年(1984) 7 月31日
発明の数　3
審査請求　未請求

（全 11 頁）

⑤4金属—ゼオライト触媒の製法

⑳特　　願　昭59—191
㉒出　　願　昭59(1984) 1 月 4 日
優先権主張　㉜1982年12月30日㉝米国(US)
㉛454886

⑦2発 明 者　ジヨフリー・アレン・オージン
カナダ国エム4ヴイ1ワイ9オンタリオ・トロント・ゴームリー・アベニユー63
⑦2発 明 者　リンダ・フエイ・ナザー
カナダ国オンタリオ・トロント・デラウエア・アベニユー378
⑦2発 明 者　フラソワーズ・ユゲ
フランス国92000ナンテール9オンジエーム・エタージユ・アベニユー・フエリ・フオール・エスク・ベー2アパルトマン2213
⑦1出 願 人　ジヨフリー・アレン・オージン
カナダ国エム4ヴイ1ワイ9オンタリオ・トロント・ゴームリー・アベニユー63
⑦4代 理 人　弁理士　中村稔　　外3名

最終頁に続く

明　　細　　書

1.発明の名称　　金属ーゼオライト触媒の製法

2.特許請求の範囲

1. 有効量の触媒活性金属を実質的に0価の金属原子クラスターの形で有し、かつゼオライト空洞内の金属クラスターの少なくとも80%が約5Å範囲以内の粒径のものであるゼオライト—金属触媒。

2. 共析出剤から由来する汚染物質が実質的に無い、特許請求の範囲第1項記載のゼオライト—金属触媒。

3. 金属原子クラスターがクラスター1個につき約100個までの原子を含む、特許請求の範囲第1項又は第2項記載のゼオライト—金属触媒。

4. ゼオライト空洞内の金属原子クラスターが約4Å～約12Åの粒径範囲であり、かつ金属クラスターの少なくとも80%が該粒径範囲内の5Å範囲以内にある、特許請求の範囲第3項記載のゼオライト—金属触媒。

5. 金属が鉄、コバルト、モリブデン、チタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、ニオブ、タンタル、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、タングステン、ニツケル、銅、銀からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第1～4項のいずれかに記載のゼオライト—金属触媒。

6. 金属が鉄、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、コバルト、ロジウム、ニツケル、パラジウム、白金、チタン、バナジウム、クロム、モリブデン、銀からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第1～5項のいずれかに記載のゼオライト—金属触媒。

7. 金属が鉄、コバルト、ニツケルからなる群から選ばれる、特許請求の範囲第1～6項のいずれかに記載のゼオライト—金属触媒。

8. ゼオライトがホージヤサイト型天然ゼオライトである、特許請求の範囲第1～7項のいずれかに記載のゼオライト—金属触媒。

9. ゼオライトが合成ゼオライトである、特許請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載のゼ

オライト－金属触媒。

10．実質的な量の触媒活性金属を0価の小クラスターの形でゼオライトの空洞内に析出させてあるゼオライト－金属触媒の製造方法であつて、

金属を有機液体溶媒の近傍で蒸発させる工程と、

該金属を該液体溶媒中に不安定な溶媒和0価錯体として溶解する工程と、

該溶媒和金属錯体を、固体ゼオライト結晶性物質と接触させて該溶媒和金属錯体をゼオライトの空洞内へ拡散させる工程と、

過剰の液体溶媒又は溶液を除去する工程と、

空洞内で該不安定な溶媒和金属錯体を分解しかつ空洞内に0価の小クラスター金属を析出するようにゼオライトを加温する工程と

からなる製造方法。

11．過剰の溶媒又は溶液を除去した後、溶媒和金属錯体が安定な条件の下でゼオライト－金属錯体を溶媒で洗浄する工程を含む、特許請求の範囲第10項記載の方法。

12．金属の蒸発工程と金属の溶解工程とゼオライトとの接触工程と過剰の液体の除去工程のすべてを低温で行う、特許請求の範囲第10項又は第11項記載の方法。

13．低温が室温から、選ばれた有機溶媒の凝固点までの温度である、特許請求の範囲第12項記載の方法。

14．金属を、選ばれた有機溶媒の移動しつゝある膜の近傍で、低蒸気圧条件下で蒸発させる、特許請求の範囲第13項記載の方法。

15．有機溶媒の移動膜が溶媒とゼオライトとの予め形成されたスラリーからなる、特許請求の範囲第10～14項のいずれかに記載の方法。

16．金属が鉄、コバルト、モリブデン、クロム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、タングステン、ニツケル、銅、銀からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第10～15項のいずれかに記載の方法。

17．金属が鉄、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、コバルト、ロジウム、ニツケル、パラジウム、白金、チタン、バナジウム、クロム、モリブデン、銀からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第10～15項記載の方法。

18．複数の金属を、同時に、又は順次に、ゼオライト担体中および（又は）上に析出させる、特許請求の範囲第10～17項のいずれかに記載の方法。

19．ゼオライトがホージヤサイト型天然ゼオライトである、特許請求の範囲第10～18項のいずれかに記載の方法。

20．ゼオライトが合成ゼオライトである、特許請求の範囲第10～18項のいずれかに記載の方法。

21．ゼオライト細孔が3Å～13Åの開口を有する、特許請求の範囲第10～20項のいずれかに記載の方法。

22．溶媒が芳香族炭化水素、エーテル、アルケン、アクリル系ジエン、環式ジエン、ニトリル、シロキサンから選ばれる、特許請求の範囲第10～21項のいずれかに記載の方法。

23．金属が鉄又はコバルト又はニツケルでありかつ溶媒がトルエンである、特許請求の範囲第10～22項のいずれかに記載の方法。

24．ゼオライトとトルエンとの液体スラリーが入つている回転容器中で鉄を蒸発させかつ該スラリーが該回転容器の壁上の移動膜として用いられる、特許請求の範囲第10～23項のいずれかに記載の方法。

25．ゼオライト－金属触媒が非ゼオライトマトリツクス上に支持される、特許請求の範囲第10～24項のいずれかに記載の方法。

26．気状反応体供給原料を、温度および圧力の反応促進条件下で、特許請求の範囲第1～9項のいずれかに記載のゼオライト－金属触媒と接触させて該供給原料の接触転化を起こさせかつ反応生成物を回収、分離することからなる気相接触転化方法。

3.発明の詳細な説明

本発明は、不均一相反応を行うための固体触媒ならびにその製造方法に関する。特に、本発明は、金属原子が結晶性ゼオライト担体と会合して実質的に0価の小クラスターの形で存在する金属触媒ならびにその製造方法に関する。

金属触媒を用いる不均一触媒作用プロセスは、多数の化学プロセスならびに石油化学プロセスに於て商業的に重要である。あらゆる場合に、プロセスの経済的性能は、大なり小なり、触媒の活性、所望の反応生成物に対する該触媒の選択性ならびに考慮下にある特定のプロセスに用いるために最も有利な形での触媒の製造の価格および複雑性に依存している。最も有効な触媒作用を得るためには、触媒は大きい金属表面積すなわち大きい表面積対体積比をもたねばならない。このことは、ほとんどの金属原子が0価状態の原子である金属原子の個々の存在（単原子的）からなりかつ金属原子の個々の存在（単原子的）が集合体すなわちクラスター1個当たり100原子までのクラスターを形成する触媒を製造することによつて達成される。本明細書中で使用する"クラスター"という用語は、空間又は担体を通して弱くまたは強く結合している金属原子であつて、かつ相当な比率の金属原子が0価の状態でありかつ一般に6Å以下の距離だけ隔てられている金属原子を意味する。かゝるクラスターには、同種又は異種の2個以上の原子の集合体が含まれ、それら原子が1次元形（すなわち金属原子の連鎖）、あるいは2次元形（すなわち平面状配置）、あるいはらせん形又は3次元構造で存在するかどうかには関係がない。

バルクの金属、特に遷移金属を、例えば抵抗加熱によつて蒸発させるとき、最初に生成する蒸気は単原子状態である。実際に、通常の条件下で、極めて速やかに、金属単原子は表面上で小クラスターに集合し、しかる後、極めて速やかに、さらに集合することによつてバルクのコロイド状金属を生成する。

1982年9月29日発行のオジン（Ozin）らの米国特許第4,292,253号は、相当な量の触媒金属が小クラスターの形で存在しかつ室温又は室温付近で安定である触媒の製造方法を記載している。該特許記載の方法は、高真空環境内でかつ液体ポリマーの近傍に於て金属蒸気を発生させて、金属が単原子形又は小クラスター形でポリマーに有効に"捕獲"されかつ再結合によつてコロイド状金属を形成しないようにすることからなる。

ゼオライトは、特に炭化水素反応との関連に於て、公知でかつ広く用いられている型の不均一触媒である。ゼオライトは、モレキュラーシーブとしても知られており、D. W. ブレック（D.W.Breck）著"ゼオライトモレキュラーシーブ（Zeolite Molecular Sieves）"〔ジョン・ウイリー・アンド・サンズ社（John Wiley and Sons, Inc.）, N. Y., N. Y.（1974）〕, J. R. キヤツアー, G. C. A. シュイツト（J. R. Katzer and G. C. A. Schuit）共著"ケミストリー・オブ・キヤタリテイツク プロセス（Chemistry of Catalytic Processes）"〔マグローヒル（MaGraw－Hill）, N. Y., N. Y.（1979）〕, P. B. ベヌト, E.T. ハビブ Jr.（P.B. Venuto and E.T. Habib, Jr.）共著"フルイド・キヤタリテイツク・クラッキング・ウイズ・ゼオライト・キヤタリスト（Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts）"〔マーセル・デッカー社（Marcel Dekker Inc.）N.Y., N.Y.（1979）〕, C.N. サッターフイールド（C.N. Satterfield）著"ヘテロジニアス・キヤタリシス・イン・プラクテイス（Heterogeneous Catalysis in Practice）"〔マグローヒル（MeGraw－Hill）, N.Y., N.Y.（1980）〕中に詳述されている。1977年以後に発行された米国特許に基づくゼオライト技術および応用に於ける進歩は、J. スコット（J. Scott）によつて、"ゼオライト・テクノロジー・アンド・アプリケーションズ, リセント・アドバンス（Zeolite Technology and Applications, Reant Advances）"〔ノイエス・データ社（Noyes Data Corp.）, Park Ride, N.J.（1980）〕中に記載されている。国際討論会の講演集としては、イメリク（Imelik）ら編著"キヤタリシス・

バイ・ゼオライト（Catalysis by Zeolites）"〔エルセビーア サイエンティフィック・パブリッシング社（Elsevier Scientific Publishing Co.），N.Y.，N.Y.（1980）〕がある。P.ギャレゾット（P. Gallezot）は、Catal. Rev－Sci, Eng.，20、121－154（1979）中で"ザ・ステート・アンド・キャタリティック・プロパーティーズ・オブ・プラチナム・アンド・パラジウム・イン・ホージャサイトータイプ・ゼオライト（the State and Catalytic Propertles of Platinum and Palladium in Faujasite－Type Zeolite）"を記載している。

ゼオライトは、基本的には、実質的な量の水和水とはじめから結合している、アルカリ又はアルカリ土類金属のアルミノケイ酸塩である。ゼオライトはその中に含まれているSiO_4単位の四面体構造に由来する特性的結晶構造を有し、これらの四面体の酸素原子は、やはり存在するAlO_4^-四面体によつて共有されている。アルカリ又はアルカリ土類金属は得られる静電荷を満足するために結晶格子構造に付随している。その結果、溝で連結された大、小の空洞を有する3次元結晶構造となり、空洞と溝とは、共に、与えられたゼオライトに於ては、ほぼ一定の狭い範囲の明確な大きさになつている。溝および空洞の大きさは、分子の寸法に匹敵する大きさである。小分子は空洞内に入ることができるので、ゼオライトの細孔中を通り抜けるが、大粒子は入ることができず、かくしてゼオライトは篩として作用することができ、分子を分離し、従つて分子混合物をその成分部分に分離する。空洞の内表面に析出した反応体は、空洞中に入ることができる十分に小さい粒子とのみ接触しかつ反応する。ゼオライトモレキュラーシーブは、イオン交換反応にかけて、イオン形で存在するアルカリ又はアルカリ土類金属を異なるイオン種と交換することができる。通常、結晶性ゼオライトの細孔容積のほとんどは水和水で占められているので、通常、有効な触媒として使用する前に、結晶格子構造を破壊することなしでゼオライトを脱水しなければならない。

D.フレンケルおよびB.G.ゲーツ（D. Frenkel and B.G. Gates）〔J. Am. Chem. Soc.，102、2478（1980）〕は、A型およびY型ゼオライト中へ交換されたCo(Ⅱ)陽イオンの還元によつて製造されるゼオライトカプセル化コバルトクラスターを記載している。さらに、金属蒸気、特にカドミウム蒸気を用いてコバルト(Ⅱ)陽イオンを0価コバルトに還元し、かくしてゼオライト空洞内にイオン性カドミウム種と金属コバルトとを残した。

本発明に於ては、ゼオライト中および上に0価（原子）状態の金属を析出させる。還元剤は不要なので、還元－酸化の結果としてカドミウムのような他の金属陽イオンがゼオライト中および上に共析出することはない。共析出剤から由来する金属汚染物質の有意な量が触媒中に残ることはない。さらに、触媒活性金属が低圧金属蒸着によつて析出される方法は全く異なる方法である。

本発明の1つの目的は、ゼオライトの空洞内に実質的な量（化学的転換を生じ得る量）の触媒活性金属を析出させてあるゼオライトからなり、かつ該金属が1種以上の金属元素の個々の存在およびその集合によつて形成されるクラスターからなる、不均一相化学に有用な新規ゼオライト触媒を提供することである。

本発明のもう1つの目的は、不均一相化学反応に有用なゼオライト触媒の新規製造方法を提供することである。

本明細書中で使用する"溶媒"とは、金属錯体－溶媒混合物が溶液中に生じるように金属錯体を溶解するために本発明で用いる物質を意味する。

本発明の方法に於ては、集合してクラスターになることができる溶媒和金属原子を、液体有機溶媒中の溶液から析出させることによつて、金属を、触媒活性形で水和ゼオライト触媒担体中および上へ導入する。単一金属を、ゼオライト担体中又は上に析出させることができ、あるいは複数の金属を、この方法で、同時に又は順次に、ゼオライト担体上に析出させることができる。

所望の触媒金属を液体溶媒中へ蒸発させる。集

合して小クラスターを形成することができる単原子0価金属を蒸発法で生成させる。金属は、溶媒によつて、溶媒中に溶存する不安定な溶媒和金属錯体の形で溶媒和される。この形で、溶媒和金属錯体と溶媒とがゼオライト担体と接触し、その結果、溶媒和金属はゼオライト担体の空洞内に拡散することができる。ゼオライト担体中へ十分な金属錯体が拡散した後、過剰の溶媒和金属錯体と液体溶媒とを、例えば沪過で除去した後、その複合物を加温する。そうすると、不安定な溶媒和金属錯体は解離し、ゼオライト空洞内に0価金属が残る。この0価金属は、単原子形でゼオライト空洞内に残留できるが、より好ましくは、空洞内で集合して小クラスターを形成する。幾らかの金属クラスターは、ゼオライトの表面上にも形成され得る。空洞内の空間制限のため、マクロのコロイド状金属がゼオライト空洞内に生成する可能性はない。得られた金属入りゼオライト触媒は、室温又は高温で安定であり、かつ触媒活性を有する。

本発明の1つの面によれば、実質的に0価の金属原子クラスターの形の触媒活性金属の有効量を有しかつゼオライト空洞内の金属クラスターの少なくとも80%が約5Å範囲内の粒径であるゼオライト－金属触媒が提供される。

本発明のもう1つの面によれば、実質的な量の触媒活性金属が0価の小クラスターの形でゼオライトの空洞内に析出されているゼオライト－金属触媒の製造方法であつて、

金属を、有機液体溶媒の近傍で蒸発させる工程と、

該金属を、不安定な溶媒和0価錯体として該液体溶媒中に溶解させる工程と、

該溶媒和金属錯体の溶液を、固体ゼオライト結晶性物質と接触させて、溶媒和金属錯体をゼオライトの空洞内へ拡散させるようにする工程と、

過剰の液体溶媒又は溶液を除去する工程と、

該ゼオライトを加温して、空洞内の不安定な溶媒和金属錯体を分解しかつ空洞内に0価の小クラスターを析出させるようにする工程と

からなる製造方法が提供される。

本発明の触媒生成物は、触媒活性金属が、有効量で、実質的に0価の金属原子クラスターの形で存在するゼオライト－金属触媒である。任意の与えられたゼオライト－金属触媒バツチに於て、クラスターは、高度に一様な粒度を示す。該バツチのゼオライト空洞内の金属クラスターの少なくとも約80%が5Å範囲以内である。このことは、触媒の使用に於ける重要な実際的利益、例えば種種の気相反応に対する触媒活性の改良された選択性をもたらす。本発明に於けるゼオライト上への金属析出の過程で高温を用いないことは、運動論的因子のために、実質的に一様な粒径のクラスターの生成に有利である。その上、本発明の触媒は、金属蒸気のような共析出剤（co-deposition agent）の使用から生じる残留汚染物質がほとんど無い。本発明の金属析出工程で用いられる唯一の物質は溶媒であり、この溶媒は、例えば揮発によつて、触媒から実質的に完全に除去され、その後の触媒活性に関する限り全くとるに足らない痕跡の不純物しか残らない。

本発明の方法に用いるための好ましい金属は、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、クロム、鉄、コバルト、ニツケル、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、パラジウム、白金、タングステン、銅、銀のような遷移金属である。最も好ましいのは、白金族金属、すなわち鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニツケル、パラジウム、白金であり、チタン、バナジウム、クロム、モリブデン、銀も好ましい。好ましいゼオライトは、Y型ゼオライトおよびX型ゼオライト（ホージヤサイト型）として分類されるゼオライトである。本発明の方法に用いる前に、ゼオライトは、技術上公知の方法を用いて脱水されねばならない。ZMS 5®のような合成ゼオライトならびに天然ゼオライトの使用は、本発明の範囲内にある。

触媒の製造条件は、実質的なコロイド状金属生成なしに、溶媒和金属錯体が容易に生成されかつゼオライトとの接触を達成するよう十分長く保た

れるように選ばねばならない。最良の条件は、金属および溶媒の選択によつて異なる。十分な0価の単原子又は小クラスター金属が溶媒と接触することを保証するため、ほとんどの場合、金属を低蒸気圧条件下で蒸発させる必要がある。又、多くの適当な溶媒和金属錯体は低温に於てのみ安定であるので、金属の蒸発および溶媒との接触は、低温で行わねばならない。

ゼオライト触媒担体の選ばれた溶媒（ゼオライトがその中に実質的に不溶な）中のスラリーをつくり、しかる後、該スラリーを金属の蒸気と接触させること、あるいは予めつくつた溶媒和金属錯体の溶液とゼオライトとを接触させることが好ましい。この方法で、ゼオライトとの接触前にコロイド状金属が生成する危険は最小になる。

ゼオライト触媒中の金属分散の一様性を得るため、蒸発金属源に対して連続的に移動しつつある、ゼオライト－溶媒スラリーの薄膜の近傍で金属を蒸発させることが好ましい。このことを達成する1つの方法は、ゼオライト－溶媒スラリーが入つている真空回転容器のほぼ中心に蒸発金属源を置くことである。この方法で、スラリーは、蒸発金属源の周りの回転容器壁上に薄膜を形成し、それによつて蒸発金属へのスラリーの一様な曝露を保証しかつ比較的一様な固体触媒を最終生成物として保証するようにすることができる。別法では、金属蒸気を好ましい溶媒中へ析出させ、しかる後、かくして生成した溶媒和金属原子の溶液を好ましいゼオライトと接触させる。金属の蒸発は、バルク金属の局部的加熱のみを起こさせるため、抵抗加熱、電子ビーム衝撃、レーザー蒸発などのような種々の既知の方法で起こさせることができる。相応しくは、回転真空フラスコの中心に置かれた電気的に加熱されたルツボ中に金属を入れておく。

本発明の方法を行うための適当な装置は、先行技術に記載されており、かつ市販されている。例えば、かかる装置は、1977年8月17日発行の、ナショナル・リサーチ・アンド・デベロプメント・コーポレーション（National Research and Development Corporation）の英国特許明細書第1,483,459号に記載されている。適当な装置は、G.V.プラナー社（G.V. Planer Ltd.）〔英国、サンバリー・オン・テームズ（Sunbury－on－Thames）〕から、"ベーパー・シンセシス・エキップメント（Vapor Synthesis Equipment）VSP/01型"又は"VSP/02型"の名称で市販されている。

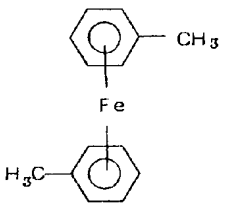
金属クラスターは、綿状連鎖又はらせん又は平面状2次元構造又は3次元網目構造として、ゼオライト空洞内で生成させることができる。最初に、溶媒和金属が、溶媒単原子の形でゼオライト空洞内に析出し、次に溶媒の除去により、金属クラスターが生成されるものと思われる。溶媒の除去時に小数の金属原子がイオン化され、その結果、得られたクラスターが小比率の金属イオンを含み、クラスターに全体として全体的電荷を与える可能性もある。しかし、クラスター中の大部分の量の金属は0価の形のままである。クラスターの金属原子は、弱く（ファンデルワールスカ）又は強く（共有結合）一緒に結合しているが、イオン力ではほとんど結合していない。

本発明によつてゼオライト上に析出される金属の量は臨界的ではないが、勿論活性触媒をつくるために十分な金属を析出させることが条件である。好ましい量は、ゼオライトの重量に対して約0.01～10重量%の範囲であり、最も好ましい量は、約1～約10重量%である。

本発明によるゼオライトと溶媒と金属との特殊な組み合わせの1例は、ホージヤサイト型ゼオライトとトルエンと鉄又はコバルト又はニツケルのような金属であり、そこで、便宜上、以下、この組み合わせに関して本発明をさらに説明する。しかし、これは、決して本発明を限定するためのものではなく、本発明の方法のより以上のかつ完全な説明が容易だからいうだけのことである。

傾斜角度で回転するようになつている真空フラスコからなる装置中で、金属鉄を抵抗加熱によつて蒸発させる。蒸発用鉄は、フラスコのほぼ中心にあるルツボ中に入つている。相応しくは、金属を定量的に析出させるため、水晶微量天秤のよう

な現場質量モニター（in situ mass momtor を用いることが好ましい。フラスコには、ゼオライトのトルエンスラリーが入つている。金属が蒸発するにつれて、フラスコが蒸発源の周りに回転するので、固体ゼオライトと液体トルエンとの液体スラリーがフラスコ壁上に薄膜を形成するようになつている。Fe^{0} の単原子形で蒸発した鉄はトルエンと接触し、トルエンによつて溶媒和され、一般構造式が



と考えられている不安定なビス（トルエン）鉄（0）錯体の形でトルエン中に溶解する。この工程は、フラスコ内の低圧、例えば 10^{-3}～10^{-5} torr，および低温、例えば－100℃で行われる。いずれにしても、この組み合わせでは、製造温度は、－30℃～－50℃を越えてはならない。何となれば、かかる温度以上では、トルエン－鉄錯体が解離し、鉄がコロイド状鉄として溶液から沈殿してしまうからである。

かくして溶媒和された鉄錯体は、この形でスラリー中でゼオライトと接触し、この形でゼオライトの空洞内へ移動即ち拡散して行く。鉄－トルエン錯体は、7Å程度の分子の大きさをもつているので、ゼオライトのα－空洞の7.5Åの大きさの窓を通つて入つて行くことができる。スラリーの存在下に於ける金属蒸発工程は、ゼオライト中への所望の程度の溶媒和金属錯体負荷が得られるまで、これらの条件下で適当な時間続行される。

次に、スラリーを接触容器から取り出し、ゼオライト－鉄固体を、過剰のトルエンおよびトルエン中に溶存している残留溶媒和鉄錯体から分離する。このためには、この段階に於ける溶媒和トルエン－鉄錯体の分解を防ぐために低温を保たねばならない。溶媒の凝固点より高く、ただし約－30℃より低い温度での沪過が適当な分離操作である。

ほとんどの触媒目的のため、ゼオライト触媒は、触媒活性化学種をゼオライト空洞内部に析出させる必要があるような選択的接触プロセスを行うのに使用されるべきである。触媒活性金属原子又はクラスターは、ゼオライト空洞内にあるとき、集合に対してずつと安定である。ゼオライトの外部表面上の触媒は、あらゆる種類の反応体混合物と接触する。従つて、本発明の好ましい方法に於ける次の工程は、上記接触工程から得られたゼオライトの外表面から吸着されている溶媒和鉄錯体を除去して空洞内にほぼインタクト（intact）に錯体を残すように設計される。このことは、低温、すなわち－30℃未満の温度で、さらに溶媒、すなわちトルエンで、固体ゼオライト－鉄触媒を洗浄することによつて達成される。

単原子又は小クラスターの0価形での金属をゼオライトの空洞内に析出させることが重要であるが、ゼオライト基質上又はその周囲に析出して除去されなかつた金属は、それ自体、特別のかつ選択的触媒として便利である場合もあり得る。さらに、ゼオライト上の外部の析出金属触媒は、例えば適当な試薬で処理することによつて、変性させること、例えば被毒させることができる。

洗浄工程終了後、固体ゼオライト－鉄触媒は、溶媒和鉄錯体の分解から生じかつ洗浄操作から残留しているトルエンの一部分を除去するために真空ポンプで吸引しながら、室温まで加温される。温度が約－30℃以上に上昇するとき、ビス（トルエン）鉄（0）錯体は分解してトルエンを放出する。金属は、単原子形又は小クラスター形で、0価状態でゼオライト空洞内に止まる。これらの条件下での金属原子の移動度に対する制限のために、金属原子は、制限された有効空間のため、小クラスターの形でα－空洞内に優先的に集合し、ゼオライトの外部表面上でのマクロ形のコロイド状金属の生成は最小となる。

結果として、触媒中、ゼオライト重量に対して0.3～0.6重量％の鉄の負荷が得られる。本触媒は、今や室温で安定であるが、使用されるまで、真空又は不活性雰囲気下例えばアルゴン下で貯蔵

されねばならない。本触媒は、その金属成分が触媒活性な実質的に0価の状態として存在するので、可能性のある溶媒の除去以外は、触媒として使用する前に、触媒をそれ以上処理する必要はない。本触媒は、担持鉄触媒が従来用いられている不均一相接触プロセス、例えば水素添加、脱水素、フイツシヤートロプシユ反応、接触一酸化炭素水素添加、アンモニア合成のいずれにも使用することができる。分析の結果、触媒に付随する金属鉄の約80～90%が小クラスター（100個未満の原子の）中に存在し、その少なくとも大部分比率がゼオライトのα－空洞内にあることがわかつた。

トルエン以外の本発明に用いるための別の溶媒としては、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、グライム（エチレングリコールのジメチルエーテル）、ジグライム（ジエチレングリコールのジメチルエーテル）、アルケン、非環式又は環式ジエン、例えばシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、エーテル、芳香族炭化水素（キシレン、メシチレン、メチルナフタレンなど）、アセトニトリルのようなニトリル、シロキサンが含まれる。2種以上の触媒の混合物も使用することができる。他の溶媒の例は、当業者には容易に明らかであろう。溶媒の選択は、選ばれた触媒金属を0価状態で溶媒和させる能力、得られた錯体の細孔中へ入る能力、適当なゼオライトに対する溶媒の不活性さによつて決定される。ゼオライトからの除去の容易さおよび凝固点、沸点、蒸気圧のようら溶媒の性質は、すべて標準的な参照研究から容易に測定することができる。トルエンは、白金属金属と共に用いるのに特に適しており、－100℃が触媒製造のための適当な操作温度範囲である。1，5－シクロオクタジエンは、鉄、コバルト、ニツケル、パラジウム、白金と共に用いるのに適している。テトラヒドロフランおよびメチルテトラヒドロフランは、－90℃～－125℃範囲の温度で操作する銀およびパラジウムと共に用いるのに適している。銀、モリブデン、クロムと共に用いるのに適しているグライムおよびジグライムは、それぞれ－30℃および－60℃で操作されることができる。

所望ならば、本発明の方法を用いて、ゼオライト中又はゼオライト上に混合金属クラスターを有する触媒を製造することができる。このことは、選ばれた金属のおのおのを溶媒和する溶媒又は溶媒混合物を選び、上記のように溶媒の近傍で金属混合物を蒸発させることによつて達成される。

以下、本発明の説明ためのみの特別な実施例で本発明をさらに説明する。

実施例1

トルエン80mℓ中にNa－Y型ゼオライト1.0gを含むスラリーを、窒素下で、カニユレーション（canulation）によつて、回転金属蒸気装置に取り付けた2ℓフラスコ中に移した。100mgの鉄を、約9×10⁻⁵ torrの圧力で、約3／4時間にわたつて、冷（－100℃）スラリー中へ、抵抗加熱的に蒸発させながら、鉄入りルツボのすぐ上に置かれた水晶微量天秤で金属析出速度を監視した。上記操作中ずつと、フラスコ壁の中央にスラリーの薄膜が広い帯として確実に形成される速度でフラスコを回転させた。金属蒸発の完了後、回転を停止させ、フラスコ内容物を、冷窒素ガスジヤケット付き移送管（－70℃に保たれた）を通して、移送管に直結している、高真空テフロン栓付きドライアイス／アセトン冷却式沪過装置中へ移送した。未だ低温の間に、ガラスフリットを通して過剰のビス（トルエン）鉄(0)を沪去し、フリット上に残つているゼオライトを、2×20mℓの冷（－70℃）トルエンで洗浄した。該ゼオライトを吸引して部分的に乾燥した後、動的真空（dynamic vacuum）下で徐々に室温へ加温させた（約2時間）。該ゼオライトを、さらに3時間、真空のまゝにしておいた。その後の操作はすべて、1ppm未満の酸素を含むアルゴン充填グローブボツクス中で行つた。

生成物の試料について磁気測定を行つた。試料（Fe°／NaY、約100mg）をガラス管中へタツピングして入れ、ガラスウールの栓で上から栓をした。このガラス管を、部分真空下で密閉した。振動式磁力計〔ジヤニス・リサーチ・カンパニー

(Janis Research Company)、/50型]を用い、4.2K、77K、室温で、印加磁場の関数として磁気モーメント測定を行い、ランゲバン (Langevin) の低磁場および高磁場近似を用いて粒子容積を計算した。後記の試料Dの4.2Kに於ける印加磁場(キロエルステッドKOE)および対応する磁気モーメント(EMU×/0)の測定は、第/図にグラフとしてプロットしてある。磁気モーメント対印加磁場の逆数を別個にプロットし、無限大磁場に外挿してMs(飽和磁化)値を得る。極めて小さい粒子は、磁気モーメントを完全に整列させることが困難なので、Ms として高い磁場を必要とする。残留磁気 M_R は、試料中の大粒子の存在から由来する。M_S/M_R の百分率は、与えられた粒径(この場合、約30Å、4.2Kに於ける磁気緩和時間の別個の測定から計算される)を越える粒子の百分率に等しい。

上記のようにして独立に製造した4種の試料についてのかかる磁気測定の結果を、下の第/表に示す。鉄クラスターについて球形を仮定して直径を求める。試料AおよびBと、試料CおよびDとは、前者は沪過後冷トルエンで洗つたが後者は洗わなかつた点が異なる。

第 / 表

試料	高磁場で測定した粒径 (Å)	低磁場で測定した粒径 (Å)	平均粒径 (Å)	M_R/M_S (%)
A	4.9	9.7	7.3	8.0
B	4.3	11.9	8.0	5.0
C	7.0	8.6	7.8	22
D	3.4	8.4	5.9	20

メスバウアーの結果(後記)は、試料が実質的な量の酸化鉄ならびに0価鉄クラスターを含み得ることを示す。

磁化の結果は、各試料の使用に於て、平均粒径が約6～8Å(完全に0価Feの場合)および8～/3Å(完全にγ-酸化鉄の場合)であることを示す。従つて、洗浄した試料AおよびBの場合には、鉄クラスターの約80%が恐らくゼオライトのα-空洞の内部にあると推論することができる。従つて、かかる粒子は、ゼオライトケージの束縛の大きさ/2Åより小さい粒径でなければならない。M_R/M_S の比率で示される残りは、ゼオライト粒子の外表面上にあつて、約30Åより大きい粒径を有する。これらの結果は、各試料中の金属クラスターが大体に於て粒径が均一であることをも示している。例えば、試料Aでは、ゼオライト空洞内のクラスターは、約4.9～9.7Å(完全に0価鉄の場合)および7.8～/5.1Å(完全にγ-酸化鉄の場合)の範囲の粒径である。試料CおよびDもまた、本発明は、ゼオライト空洞内のクラスターが少なくとも主として5Å範囲内の粒径である触媒を提供することを示している。高磁場および低磁場で測定した粒径は、クラスターの少なくとも80%がゼオライト空洞内に入つていると確信をもつて解釈され得る。

実施例2

蒸発金属として約20% ^{57}Fe エンリッチド(enriched)鉄粉末を用いて、実施例/記載の触媒製造操作を繰返した。得られた生成物の試料をメスバウアー分光分析で分析した。

乾燥 Fe^0/NaY 400mgをアルゴン下で気密なメスバウアーセルへ入れ、ザ・ニューイングランド・ヌクレアー社(The New England Nuclear Co.)から購入した25ミリキュリー $^{57}Co/Rh$ 源を用い、室温で4日～/週間にわたつてメスバウアースペクトルを記録した。すべてのスペクトルを、2四重極ダブレットとして非線形最小自乗フイツテイングプログラムを用いてフイツトさせ、300末満の X^2 値を得た。

代表的なメスバウアースペクトルを第2図に示す。/つのダブレットは鉄クラスターの0価鉄によるもの(異性体シフト0.14㎜/秒)、他のダブレットはクラスターの見かけの酸化鉄によるもの(異性体シフト0.31㎜/秒)である。第2図に関連する典型的なメスバウアーパラメーターは下記の通りである。

異性体シフト, IS_1	0.14㎜/秒
四重極スプリット, QS_1	0.60㎜/秒

相対面積	37.00%
異性体シフト，IS_2	0.31㎜／秒
四重極スプリット，QS_2	1.08㎜／秒
相対面積	63.00%

これらの異性体シフト値を、他の方法で生成させた酸化物又はゼオライト担体中の小鉄クラスターのための文献中の入手可能値と比較すると、鉄クラスターが実質的な0価成分を有することがわかり、大きい四重極スプリッテイングは、極めて小さいイオンクラスターおよび（又は）ゼオライトケージの静電場勾配との相互作用の特性である高い電子電荷対称性を示している。

実施例3

実施例1の洗浄試料について記載したように、Fe°／NaY ゼオライト触媒を製造し、その接触一酸化炭素水素添加に対する挙動を試験した。C_1－C_6炭化水素生成物のオン・ラインガスクロマトグラフィー分析を伴う触媒流系を、温度260℃、水素：一酸化炭素比2：1、ガス流速15m／分で用いた。生成物混合物の分析値は下記の通りであつた。

C_1	19モル%
C_2	2モル%
C_3	9モル%
C_4	47モル%
C_5	23モル%

全炭化水素生成物（メタン以外）中のオレフインの百分率は90%以上である。メタンの生成量が低く、ブテンの生成量が高いことも注目に値することである。

実施例4

実施例1の操作を本質的に繰返した。ただし、トルエン溶媒およびNa－Yゼオライトと共に、金属としてコバルトを用いた。本触媒は、溶媒－ゼオライトスラリーの回転薄膜の存在下に於て、低温ならびに低蒸気圧で、抵抗加熱によつて金属を蒸発させた後、過剰の液体を沪去し、得られた固体を、不活性雰囲気下で室温まで加温して溶媒を揮発させることによつて製造した。本質的に同様な結果が得られ、主として0価コバルトの小クラスターがゼオライト空洞内に析出した。得られた生成物は、気相反応に於て触媒活性であつた。

4.図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で製造した触媒試料について行つた磁気測定を示すグラフであり、

第2図は、実施例2の触媒試料のメスバウアースペクトルである。

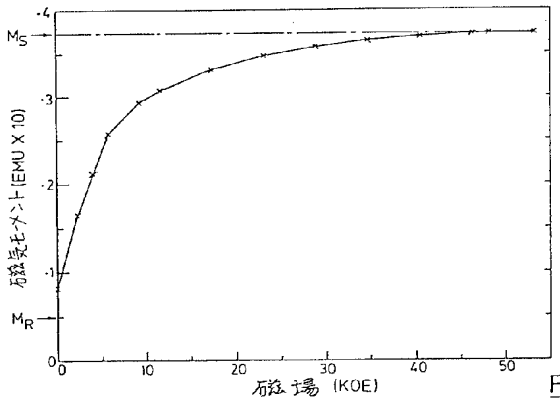
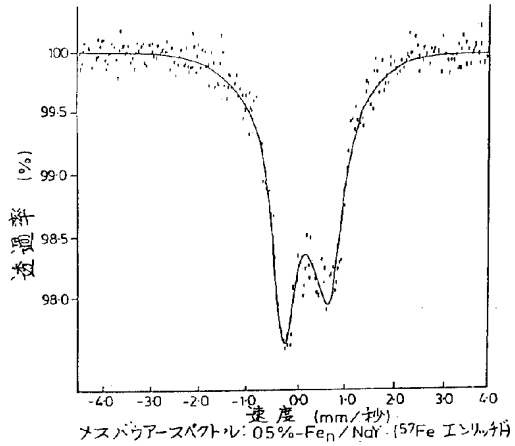


FIG. 1



メスバウアースペクトル: 0.5%-Fe_n/NaY (^{57}Fe エンリッチ)

FIG. 2

第1頁の続き

⑦1出 願 人 リンダ・フエイ・ナザー
カナダ国オンタリオ・トロント
・デラウエア・アベニユー378

⑦1出 願 人 フラソワーズ・ユゲ
フランス国92000ナンテール 9
オンジエーム・エタージユ・ア
ベニユー・フエリ・フオール・
エスク・ベー2アパルトマン22
13